

66-  
This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

DIALOG(R) File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat  
(c) 1999 European Patent Office. All rts. reserv.

4530023

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 59027249 A2 840213 <No. of Patents: 002>

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applc No	Kind	Date
JP 59027249	A2	840213	JP 82137053	A	820806 (BASIC)
JP 91008503	B4	910206	JP 82137053	A	820806

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 82137053 A 820806

PATENT FAMILY:

JAPAN (JP)

Patent (No,Kind,Date): JP 59027249 A2 840213

METHOD FOR MEASURING CONCENTRATION OF CHLORINE DIOXIDE (English)

Patent Assignee: JAPAN CARLIT CO LTD

Author (Inventor): GOTO NORIYUKI; FUKUDA MINORU; ISA ISAO

Priority (No,Kind,Date): JP 82137053 A 820806

Applc (No,Kind,Date): JP 82137053 A 820806

IPC: \* G01N-021/75; G01N-031/22

CA Abstract No: \* 101(06)047888Q

Derwent WPI Acc No: \* C 84-084227

JAPIO Reference No: \* 080121P000063

Language of Document: Japanese

Patent (No,Kind,Date): JP 91008503 B4 910206

Patent Assignee: JAPAN CARLIT CO LTD

Author (Inventor): GOTO NORIYUKI; FUKUDA MINORU; ISA ISAO

Priority (No,Kind,Date): JP 82137053 A 820806

Applc (No,Kind,Date): JP 82137053 A 820806

IPC: \* G01N-021/77; G01N-021/75; G01N-031/00; G01N-031/22

Language of Document: Japanese

?

AD

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A) 昭59-27249

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 01 N 21/75  
31/22

識別記号  
G A A

厅内整理番号  
6637-2G  
6514-2G

⑫ 特許出願公開  
昭59-27249

⑬ 公開 昭和59年(1984)2月13日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

④ 二酸化塩素濃度の測定方法

① 特 願 昭57-137053  
② 出 願 昭57(1982)8月6日  
③ 発明者 後藤典行  
群馬県北群馬郡棟東村新井2870  
の29  
④ 発明者 福田実

渋川市半田2470

⑤ 発明者 伊佐功  
群馬県群馬郡箕郷町白川2267の  
4  
⑥ 出願人 日本カーリット株式会社  
東京都千代田区丸の内1丁目2  
番1号  
⑦ 代理人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明細書

1 [発明の名称]

二酸化塩素濃度の測定方法

2 [特許請求の範囲]

0.05~50 ppm の低濃度二酸化塩素を含有する溶液に、色素として 1,5-ビス-(4-メチルフェニルアミノ)-2-ソジウムスルホネイト)-9,10-アントラキノンまたは 1,8-ビス-(4-メチルフェニルアミノ)-2-ソジウムスルホネイト)-9,10-アントラキノンまたはその混合物を二酸化塩素 1 重量部当たり 0.3~500 重量部加えて色素と二酸化塩素を反応させて二酸化塩素の濃度に対応して色素を退色させ；

残留色素により着色した溶液の一部分を透明セルを通して通過させ；

前記セル内の着色した溶液に、400 nm~800 nm の波長内で、異なる波長スペクトルをもつ発光ダイオードの 2 個、またはハロゲンランプまたはタンダステンランプからの光を光学フィルターによって中程の一部分の波長帯域の光を吸収した

2 つの波長帯域をもつ光を照射し；

前記着色溶液の濃度に対応した吸収特性により 2 つの波長帯域をもつ照射光を変化させ、該 2 つの波長帯域に分光感度特性をもつ半導体素子、または該 2 つの波長帯域に夫々分光感度特性をもつ 2 つの半導体光電素子の組合せを用いて、夫々の波長帯域の光強度を夫々の電圧に変換させ；

該検出された電圧を対数変換し、増巾し、前記 2 つの波長帯域の電圧の差を測定し、一方二酸化塩素を含まずに同量の色素を含む溶液について同様に操作した電圧の差を測定し、これらの差で二酸化塩素の濃度に変換させる；

ことから成る低濃度二酸化塩素の測定方法。

3 [発明の詳細な説明]

本発明は、液中に存在する二酸化塩素濃度の測定または監視するための光学式二酸化塩素濃度の測定方法に関するものである。

二酸化塩素は大規模な装置を用いて、大量にバルブの漂白剤として使用されている。また脂肪の脱色、工業廃棄物中よりフェノール分の除去、排

煙脱硝などの環境保全、公害防止の分野にも広く使用されている。

我国において、上水道の殺菌処理に塩素が使用されているが、塩素処理による発ガン性物質であるトリハロメタンの生成が問題となつていて、塩素の代りとしてトリハロメタンの生成しない二酸化塩素が有観視されている。

更に近年、二酸化塩素の優れた殺菌性を利用して、たとえば抄紙工程の白水のスライムコントロール剤として使用されるようになつた。

上記したように二酸化塩素が低濃度で使用されるようになつたため、二酸化塩素の低濃度での測定が切望されている。

本発明の目的は信頼性に優れ、安価でかつ保守管理の容易である低濃度の測定が可能な二酸化塩素濃度の測定方法を提供することにある。

本発明方法は0.05~50 ppmの低濃度二酸化塩素を含有する溶液に、色素として1,5-ビス-(4-メチルフェニルアミノ-2-ソジウムスルホネイト)-9,10-アントラキノンまたは

化塩素を含まずに同量の色素を含む溶液について同様な操作した電圧の差を測定し、これら両者の差で二酸化塩素の濃度に変換される；ことから成る。

本発明方法を添付図面につき詳細に説明する。

第1図は本発明方法に使用する二酸化塩素濃度計のフローシートである。

試料はライン4-4を通り、定量ポンプ4-2により混合器4-0に導かれる。一方、色素はライン4-3を通り、定量ポンプ4-1より混合器4-0に導かれて、試料と混合される。混合器中で色素と二酸化塩素が反応して、色素が二酸化塩素濃度に対応して退色する。混合器4-0を経た試料はライン4-5を通りセル2-0に導びかれ、ライン4-6を通して連続的元排出される。

ハロゲンランプまたはタンクステンランプ(13)から出た連続スペクトルの光は集光レンズ(12)により集光され、例えは第2図(a)に示した光学特性を持ったフィルター(11)により一部の波長帯域の光が吸収され、第2図(1)に示した2つの波長帯域の光に分割される。該色素は第2図(c)に示

1,8-ビス-(4-メチルフェニルアミノ-2-ソジウムスルホネイト)-9,10-アントラキノンまたはその混合物を二酸化塩素1重量部当たり0.3~500重量部加えて色素と二酸化塩素を反応させて二酸化塩素の濃度に対応して色素を退色させ；残留色素により着色した溶液の一部分を透明セルを通して通過させ；前記セル内の着色した溶液に、400 nm~800 nmの波長内で、異なる波長スペクトルをもつ発光ダイオードの2個、またはハロゲンランプまたはタンクステンランプからの光を光学フィルターによって中性の一部分の波長帯域の光を吸収した2つの波長帯域をもつ光を照射し；前記着色溶液の濃度に対応した吸収特性により2つの波長帯域をもつ照射光を変化させ、該2つの波長帯域に分光感度特性をもつ半導体素子、または該2つの波長帯域に夫々分光感度特性をもつ2つの半導体光電素子の組合せを用いて、夫々の波長帯域の光強度を夫々の電圧に変換させ；該検出された電圧を対数変換し、増幅し、前記2つの波長帯域の電圧の差を測定し、一方二酸

したごとく二酸化塩素により退色し吸収特性が変化する。第2図(b)に示した光がセルを通過すると第2図(d)の光となる。一方、2つの波長帯域に感度特性を持つた半導体光電素子、例えはカラーセンサーP.D.151(シャープ社製)は受光部を2つもち、それぞれ受光部(P.D.1およびP.D.2)は第2図(e)の感度特性を持つているので半導体光電素子の相対出力は第2図(f)となる。第2図(f)に示したようにセル中に二酸化塩素無添加と二酸化塩素2 ppmを加えた水溶液を入れた場合とを比較するとP.D.2は変化せず、P.D.1は500 nm以下の波長の相対出力が変化し、二酸化塩素濃度が濃くなるとその変化量が大きくなる。P.D.1およびP.D.2により、光強度に応じてそれぞれ電圧E<sub>1</sub>およびE<sub>2</sub>に変換される。E<sub>1</sub>およびE<sub>2</sub>はアンプ(50)により対数変換、増幅された後、その差(△E<sub>1</sub>)を電位差計(51)に記録計(51)により表示または記録する。一方二酸化塩素を含まない試料を同様な操作を行ない、前記に對応する電圧をE<sub>0</sub>とするときE<sub>0</sub>-△E<sub>1</sub>が二

酸化塩素濃度に対応する。この $\Delta E_0$ は分析操作の最初に測定し、コンピューターに記憶させておけば良い。

本発明方法による測定可能な二酸化塩素濃度は0.05 ppmから50 ppmであり、0.1 ppmという低濃度においても再現性よく測定できる。また次亜塩素酸イオン、亜塩素酸イオンなどの類似化合物の妨害を受けずに測定できる。

本発明中の色素の添加量は二酸化塩素1重量部に対して、0.3~500重量部の範囲で用いる。0.3重量部より少ない場合には着色が不充分となり、測定が困難となる。一方、500重量部より多い場合には色素自身の色による誤差を生ずるようになり、好ましくない。

本発明の二酸化塩素測定方法は、再現性よく、高感度で測定できる。本発明の光学式方法と従来理化学用に市販されている単色光による分光光度計と比較すると次の点で優れている。

(1) 本発明の光学式方法ではスリットなどを用いず、単色光を光源とせず、400 nm~800 nmの

1. 5-ビス-(4-メチルフェニルアミノ)-2-ソジウムスルホネイト)-9, 10-アントラキノン(バイエル社製)0.087 gを水に溶解し、28%アンモニア水0.72 ml、塩化アンモニウム2.6 gを加えてpHを8.5とした後水を加えて500 mlとした液を色素とした。水に二酸化塩素を添加し、0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ppmの試料を調整した。それぞれの該試料を1.0 ml/min、色素を1.0 ml/minの速度で流し、混合器により混合した後、下記の構成部品からなる二酸化塩素濃度計のセルに流下した。二酸化塩素を含まない試料での出力電圧( $\Delta E_0$ )と二酸化塩素を含む試料での出力電圧( $\Delta E_1$ )との差( $\Delta E_0 - \Delta E_1$ )と二酸化塩素濃度との対応を第3図に示した。

#### 二酸化塩素濃度計の構成部品

光源: 発光ダイオードTLUH-144(東芝製)

発光ダイオードTLUG-153(東芝製)

光路長: 3.0 mm

波長内で2つの波長帯域を持つ照射光を用い、前記2つの波長帯域の光に感度特性を有する検出器を用いるので、高感度の測定が可能である。

(2) 本発明方法では2つの異なる波長帯域の光強度を同時に電圧に変換し、その比で濃度を測定するので、セル内のスケールまたは漢などによる汚染の影響を自動的に補正できる。従つて、再現性がよく、二酸化塩素を測定でき、二酸化塩素の低濃度の濃度制御が必要な滅菌処理プロセスなどの自動制御が可能となる。

(3) 本発明方法ではセル長を変更することにより光路長を自由に選択できるので、比較的広範囲の二酸化塩素の良好な精度の測定が可能である。

(4) 本発明方法に用いる発光ダイオード、半導体光電子が安価に入手でき、構成も簡単であるので、本発明方法は信頼性に優れ、保守管理の容易で、安価な二酸化塩素濃度計を利用することができる。

次に実施例につき本発明を説明する。

#### 実施例 1

半導体光電素子: カラーセンサー PD-151  
(シャープ製)

#### 実施例 2

1. 8-ビス-(4-メチルフェニルアミノ)-2-ソジウムスルホネイト)-9, 10-アントラキノン(バイエル社製)に色素および二酸化塩素濃度計の構成部品を下記に変えた以外は実施例1に準じた。結果を第四図に示した。

#### 二酸化塩素濃度計の構成部品

光源: ハロゲンランプ 12V-55W

(KONDO SYLVANIA LTD. 製)

集光レンズ: 热吸収コンデンサーレンズ FL 77 mm

(エドマンド社製)

光学フィルター: カラーマージ R/B

(ケンコー社製)

セル: PVC 製 光路長 3.0 mm

半導体光電素子: カラーセンサー PD-151  
(シャープ製)

#### 4. 七箇条の簡単な説明

第1図は本発明方法で使用する光学式二酸化塩

濃度計のフローシートを示したものである。

第2図(a)はフィルターの波長と透過率との関係の光学特性を示す。

第2図(b)は照射光が前記第2図(a)の光学特性をもつフィルターにより中程の…部分の波長領域の光が吸収され、2つの波長領域の光に分割された、波長と相対光強度の関係を示す。

第2図(c)は二酸化塩素により退色した残留色素により着色した溶液の波長と透過率との関係の吸収特性を示す。

第2図(d)は前記第2図(b)に示した光がセルを透過した時の波長と相対光強度の関係を示す。

第2図(e)は半導体光電素子の2つの受光部P D 1とP D 2の波長と相対感度との関係の感度特性を示す。

第2図(f)はセル中に色素に対し二酸化塩素濃度零と2ppmを加えた夫々の水溶液を入れた場合の、前記第2図(e)の感度特性をもつ半導体光電素子の波長と相対出力の関係を示す。

第3図と第4図は本発明方法の実施例1および

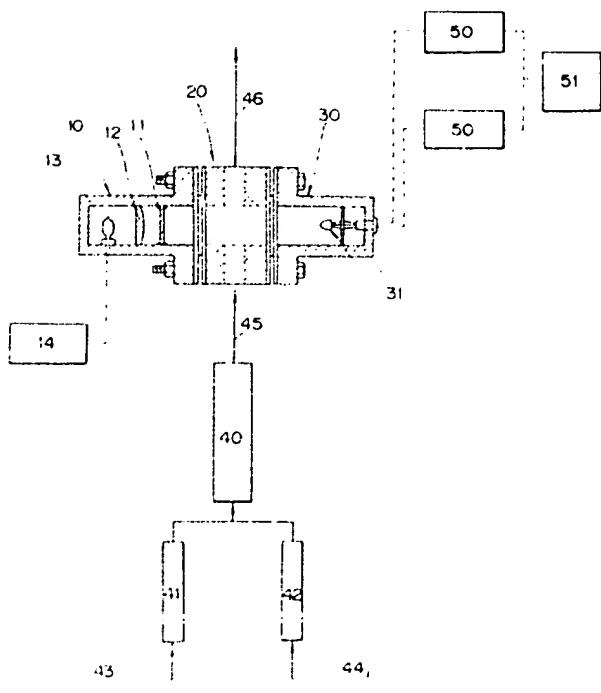
2における検査線を示す。

- (10) 光 源 部 (11) 光学フィルター
- (12) 集光レンズ
- (13) ハロゲンランプまたはタンクステンランプ
- (14) ランプ用電源 (20) セ ル
- (30) 検 出 器 (31) 半導体光電素子
- (40) 混 合 器 (41) 定量ポンプ
- (43) 色素供給ライン (44) 試料供給ライン
- (45) セル入口ライン (46) セル出口ライン
- (50) ア ン プ (42) 定量ポンプ
- (51) 電位差計または記録計

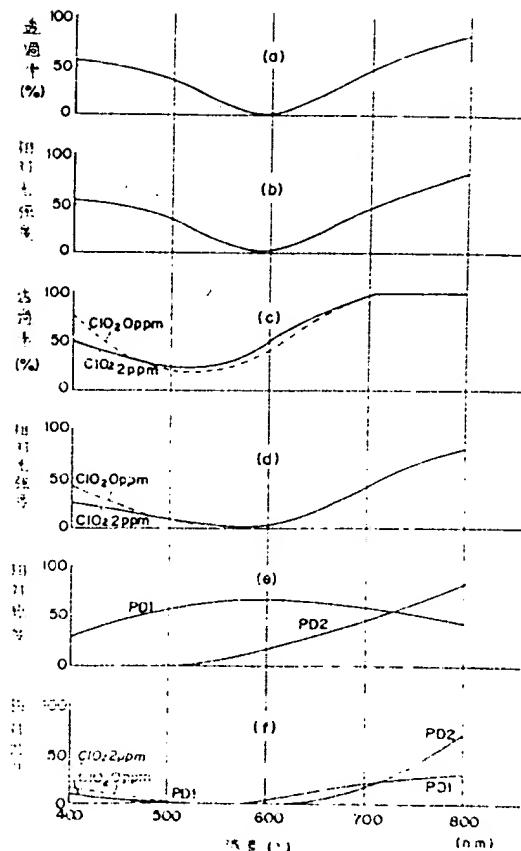
特許出願人 日本カーリット株式会社

代理 人 弁理士 湯 浅 恭 三  
(外2名)

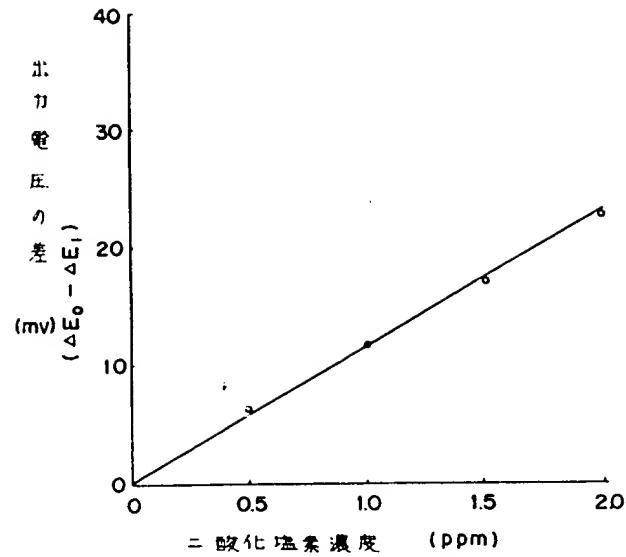
第1図



第2図



第3図



第4図

